

D4a

= English translation of:

**D4: JP-A-58-32641**

## 1. [TITLE OF THE INVENTION]

WATER-ABSORBING COMPOSITION

## 2. CLAIMS

A water-absorbing composition comprising a water-absorbing polymer (a) and 0.01 to 10% by weight of an anionic surfactant and/or a nonionic surfactant with an HLB of equal to or higher than 7 (b), relative to said polymer.

## 3. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

The present invention relates to a water-absorbing composition, and in more detail, the present invention relates to a water-absorbing composition having highly water-absorbing property, and excellent water-absorbing property to a salt solution and blood.

Conventionally, paper, pulp, sponge etc. have been used as a water-absorbing or water-holding material, as a hygienic material such as a sanitary napkin, a paper diaper etc., and in an agriculture field, however, these materials have low water-absorbing capability, and even water once absorbed is squeezed out most of the portion, when pressure is added. In recent years, instead of these materials, there have been proposed several water-absorbing materials such as a hydrolysate of a starch-acrylonitrile graft copolymer, a modified cellulose ether and a hydrolysate of a methyl acrylate/vinyl acetate copolymer etc., and also improvement has been made. However, although they show excellent absorbing property to water, it cannot be said to have good water-absorbing property to a salt solution, or blood, and satisfactory water-absorbing materials have not been obtained.

The present inventors have intensively studied a way to solve the above-described defect and, as a result, found that a water-absorbing material solved the above defects can be obtained by a combination of the water-absorbing polymer (a) and the anionic surfactant and/or the nonionic surfactant with an HLB of equal to or higher than 7 (b), and have thus completed the present invention.

That is, the present invention provides the water-absorbing composition comprising the water-absorbing polymer (a) and 0.01 to 10% by weight of the anionic surfactant and/or the nonionic surfactant with an HLB of equal to or higher than 7 (b), relative to the polymer.

The water-absorbing polymer of the present invention is one insoluble in water and forms hydrogel by absorbing several-hundred times of water of own weight, and swelling in water, and includes, for example, hydrolysate of a starch-acrylonitrile graft copolymer, a neutralized substance of a starch-acrylic acid graft copolymer, a cross-linked carboxymethyl cellulose, a hydrolysate of a methyl acrylate/vinyl acetate copolymer, a cross-linked polyacrylate salt, a modified substance of cross-linked polyvinyl alcohol

etc.. The above-described water-absorbing polymer can be produced, for example, by a method disclosed in JP-B-49-43395 for a hydrolysate of a graft copolymer of starch-acrylonitrile; in JP-B-53-46199 and JP-B-55-21041 for a neutralized substance of a graft copolymer of starch-acrylonitrile; in JP-B-53-13495 and JP-B-55-19243 for a hydrolysate of a methyl acrylate/vinyl acetate copolymer; in JP-A-54-20093 and JP-A-54-143496 for a cross-linked modified substance of polyvinyl alcohol; and in JP-A-51-112787 and JP-A-55-84304 for a cross-linked polyacrylate salt; or can be purchased as a commercial product.

A method for improving water-dispersing property by combination of a water-absorbing polymer and a surfactant has already been disclosed in JP-A-54-76652. This method combines a hydrolysate of a graft copolymer of starch-acrylonitrile and a cationic surfactant. However, this method has defect of requiring a large quantity of surfactants to obtain one excellent in dispersing property, because of combination of an anion and a cation, and still more, it also has a defect of significant deterioration of fluidity of the resulting powder, because of using a large quantity of surfactants. In addition, when viewed as a water-absorbing material, it cannot be said to have sufficiently satisfactory performance.

As an anionic surfactant and a nonionic surfactant with an HLB of equal to or higher than 7 to be used in the present invention, there is included a nonionic surfactant having an HLB of equal to or more than 7, such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenol ether; polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene fatty acid ester, a polyoxyethyleneoxypropylene block copolymer; and an anionic surfactant such as fatty acid salt, alkyl naphthalene sulfonate salt, dialkyl sulfosuccinate salt, alkyl sulfate salt, higher alcohol sulfate, and in addition, two or more kinds thereof may be used in combination.

Use amount of the surfactant (b) is 0.01 to 10% by weight, preferably 0.05 to 5% by weight, and more preferably 0.1 to 2% by weight, relative to the water-absorbing polymer (a). The use amount of the surfactant (b) less than 0.01% by weight provides low absorbing rate of the resulting water-absorbing composition to a salt solution or blood, and does not exert effect. The use amount of equal to or more than 2% by weight exhibits no increased effect, and the use amount over 10% by weight deteriorate significantly the powder characteristics of the resulting water-absorbing composition, although it depends on kind of the surfactant. In view of economic efficiency and powder characteristics, it can be said that the use amount is preferably equal to or less than 5% by weight, and more preferably equal to or less than 2% by weight, but it is selected suitably depending on use object.

In execution of the present invention, a method for treating the water-absorbing polymer (a) with the surfactant (b) may be any method, such as (1) a method for spraying the

surfactant (b) or a predetermined surfactant solution (for example, an aqueous solution, an alcohol solution etc.) onto the water-absorbing polymer (a); (2) a method for treatment by making a slurry of the polymer (a) and the surfactant (b) in a solvent not swelling the water-absorbing polymer (a); etc., and any treatment methods may be adopted. Then, a sample treated with the surfactant is dried to prepare a final water-absorbing composition.

For the present invention to exert function thereof effectively, it is desirable that a particle size of the water-absorbing polymer to be used is 0.01 to 5 mm, preferably 0.05 to 1 mm. The particle size equal to or smaller than 0.01 mm significantly deteriorates powder characteristics by combination with the surfactant, and thus not preferable. In addition, the particle size equal to or larger than 5 mm makes uniform treatment with the surfactant difficult, and in addition, significantly reduces surface area of the water-absorbing polymer, resulting in low water-absorbing rate, and thus not preferable. It should be noted that a shape of the water-absorbing polymer may be any of spherical, powder, scale, fibrous, porous one etc..

According to the present invention, a water-absorbing composition excellent in water-absorbing rate to a salt solution or blood, can be obtained, and it became possible to be used as hygienic goods materials besides other fields such as a conventional water-holding agent for agriculture or dehydration agent for instantaneously removing water from a mixture of oil and water. That is, it can be used in the field of a paper diaper, which requires absorption of a large quantity of urine at one time, and a sanitary napkin for women, which requires absorption of blood, and it made possible to leave "leakage" or "uncomfortable feeling".

Explanation will be given below in detail on the present invention with reference to Examples and Comparative Examples, however, the present invention should not be limited to these Examples.

It should be noted that absorbing rate in the following test examples was represented by amount of a normal saline solution or pseudo blood absorbed by 0.5 g of a polymer in 10 minutes. In this regard, composition of the pseudo blood is 30% by weight of glycerine, 0.9% by weight of sodium chloride, 0.0025% by weight of "Emulgen 935" (trade name) (polyoxy ethylene (35) nonyl phenol ether, manufactured by Kao Atlas Co. Ltd.), 0.01% by weight of Food Red No. 2, and the balance of ion-exchanged water.

In addition, water-absorbing polymers used in the following Examples and Comparative Examples are as follows:  
A water-absorbing polymer A

Into a 4 necked, round bottom 2L-flask, 1150 mL of cyclohexane, 3.64 g of ethyl cellulose (trade name: "Ethyl cellulose N-22", ethoxy group content=47.5 to 49% by weight, manufactured by Hercules Co., Ltd.) were charged, and the

dissolved oxygen was purged and temperature was raised up to 75°C. Separately, 150 g of acrylic acid in a flask was neutralized with 65.8 g of 98% sodium hydroxide dissolved in 200 g of ion-exchanged water, under cooling from outside. Then, 0.5 g of potassium persulfate and 0.15 g of N,N'-methylenebisacryl amide were dissolved to prepare a monomer solution, which was added into the above 4 necked, round bottom flask and subjected to polymerization at 75°C. Subsequently, cyclohexane was removed, and further a sample, prepared by drying the swelled gel at 80 to 150°C under reduced pressure, was used as the water-absorbing polymer A.

A water-absorbing polymer B

"Sanwet IM-300" manufactured by Sanyo Chemical Industries, Ltd., which is a neutralized substance of a starch-acrylic acid graft copolymer, was used as the water-absorbing polymer B.

A water-absorbing polymer C

"Sumikagel S-50" manufactured by Sumitomo Chemical Co., Ltd., which is a hydrolysate of a methyl acrylate/vinyl acetate copolymer, was used as the water-absorbing polymer C.

A water-absorbing polymer D

"Aquakeep 108H" manufactured by Nippon Steel Chemical Co., Ltd., which is a cross-linked poly (sodium acrylate), was used as the water-absorbing polymer D.

Example 1

50 g of the water-absorbing polymer A was charged into a flask, and a solution of 0.5 g of "Pelex OT-P" (sodium dialkylsulfosuccinate, manufactured by Kao Atlas Co., Ltd.) dissolved in 3g of ion-exchanged water was sprayed therein, under stirring. Then it was dried at 80 to 100°C under reduced pressure.

Example 2

50 g of the water-absorbing polymer A was charged into a flask, and 100 mL of hexane was added to make a slurry state. 0.75 g of polyoxyethylene lauryl ether (average EO addition mol number=35) was added into this slurry, and maintained at 40 to 50°C for 30 minutes. After removing hexane, it was dried at 80 to 100°C under reduced pressure.

Example 3

50 g of the water-absorbing polymer B was charged into a flask, and 100 mL of ethanol was added to make a slurry state. 0.15 g of polyoxyethylene (50 mol) nonyl phenol ether was added into this slurry and stirred for 30 minutes. Then by removing ethanol, it was dried at 80 to 100°C under reduced pressure.

Example 4

50 g of the water-absorbing polymer C was charged into a flask, and 100 mL of ethanol was added to make a slurry state. 0.3 g of polyoxyethylene (20 mol) stearyl ether was added into this slurry, and stirred for 30 minutes. The, by removing ethanol, it was dried at 80 to 100°C under reduced pressure.

Example 5

50 g of the water-absorbing polymer D was charged into a flask, and a solution of 1.0 g of "Tween 40" (polyoxyethylene sorbitan mono palmitate, manufactured by Kao Atlas Co., Ltd.) dissolved in 10 mL of ethanol was sprayed therein, under stirring. Then, it was dried at 80 to 100°C

Comparative Examples 1 to 4

Water-absorbing polymers A to D of sample, not containing a surfactant, were used as Comparative Examples 1 to 4.

Comparative Examples 5 to 6

Similar operation was carried out as in Example 1, except that each of 0.5 g and 5 g of "Coatamin D-86P" (distearyldimethylammonium chloride, manufactured by Kao Atlas Co., Ltd.) was used as a surfactant, by dissolving in 10 mL of methanol.

Comparative Example 7

Similar operation was carried out as in Example 5, except that 0.5 g of "Coatamin D-86P" was used as a surfactant, by dissolving in 10 mL of methanol.

Test Example 1

Absorbing rates of the water-absorbing compositions obtained in Examples 1 to 5, and Comparative Examples 1 to 7 were examined. Results are shown in Table 1.

Table 1

	Water-absorbing polymer	X	Water-absorbing rate	
			N-saline solution/mL	Pseudo Blood/mL
Example 1	A	1.0	19.8	6.3
Example 2	A	1.5	21.5	7.2
Example 3	B	0.3	15.0	5.0
Example 4	C	0.6	20.5	7.0
Example 5	D	2.0	21.8	7.6
C. Exam. 1	A	-	10.2	3.0
C. Exam. 2	B	-	8.7	2.4
C. Exam. 3	C	-	11.4	4.1
C. Exam. 4	D	-	12.0	4.5
C. Exam. 5	A	1.0	10.8	3.2
C. Exam. 6	A	10.0*	11.5	3.8
C. Exam. 7	D	1.0	12.5	4.6

C. Exam.: Comparative Example

X: Amount of a surfactant

\*): Polymer fluidity was deteriorated significantly.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—32641

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 K 5/04

A 61 F 13/00

C 08 L 101/00

識別記号

CAM

庁内整理番号

7342—4J

7033—4C

6911—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月25日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 吸水性組成物

⑯ 特 願 昭56—130669

⑰ 出 願 昭56(1981)8月20日

⑱ 発 明 者 山崎晴正

和歌山市西浜1450

⑲ 出 願 人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁

目1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性組成物

2. 特許請求の範囲

吸水ポリマー(a)と、該ポリマーに対して0.01～10重量パーセントの陰イオン性界面活性剤及び／又はHLB7以上の非イオン性界面活性剤(b)とから成る吸水性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸水性組成物に関する。更に詳しくは、高吸水性であり、塩類溶液、血液に対し優れた吸水性を有する吸水性組成物に関する。

従来、紙、パルプ、海綿等が吸水ないし保水材料として生薬用ナプキン、紙オシメ等の衛生材料及び農業分野に使用されてきたが、これらの材料はその吸水能力が低く、しかも一旦吸収された水も圧力が加わればそのかなりの部分がしぼり出されてしまう。これらの材料に代わるものとして近年ゲンブン—アクリルニトリルグラフト重合体の加水分解物、変成セルロースエ

ーテル並びにアクリル酸メチル／酢酸ビニル共重合体の加水分解物等のいくつかの吸水材料が提案され、改良もなされてきている。しかしそれらはいずれも水に対しては優れた吸水性を示すものの塩類溶液、又は血液に対して優れた吸水性を示すとは云い難く、満足な吸水材料が得られていない。

本発明者は上記欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水ポリマー(a)と陰イオン性界面活性剤及び／又はHLB7以上の非イオン性界面活性剤(b)とを組み合わせることにより上記欠点を解決した吸水材料が得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、吸水ポリマー(a)と、該ポリマーに対して0.01～10重量パーセントの陰イオン性界面活性剤及び／又はHLB7以上の非イオン性界面活性剤(b)とからなる吸水性組成物を提供するものである。

本発明の吸水ポリマーとは水に溶解せず、水中において自重の数百倍の水を吸収して膨潤し

ヒドロゲルを形成するものであり、例えばデンプン-アクリルニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、架橋カルボキシメチルセルロース、アクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体の加水分解物、架橋ポリアクリル酸塩、架橋ポリビニルアルコール変成物等を挙げることができる。上記吸水ポリマーは、例えばデンプン-アクリルニトリルグラフト共重合体の加水分解物は特公昭49-43895号公報、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物は特公昭55-46199号公報、特公昭55-21041号公報、アクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体の加水分解物は特公昭53-13495号公報、特公昭55-19245号公報、架橋ポリビニルアルコール変成物は特開昭54-20095号公報、特開昭54-143496号公報、架橋ポリアクリル酸塩は特開昭51-112787号公報、特開昭55-84304号公報に開示されている方法により製造することもあるいは

シエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のHLB 7以上の非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩等の陰イオン性界面活性剤を挙げることが出来、またそれらの2種以上を併用して用いることもできる。

界面活性剤(b)の使用量は吸水ポリマー(a)に対して0.01~10wt%、好ましくは0.05~5wt%、より好ましくは0.1~2wt%である。界面活性剤(b)の使用量が0.01wt%未満の場合には得られた吸水性組成物の塩類溶液又は血液に対する吸収速度が遅く、効果が発現されない。使用量が2wt%以上では、効果は変わらず、界面活性剤の種類にも依るが10wt%を超えると得られた吸水性組成物の粉末特性が著しく悪くなる。経済性と粉末特性の面からは5%以下が好ましく、より好ましくは2%以下といえるが、使用目的に応じ適宜に選ばれる。

市販されているので購入することも出来る。

吸水ポリマーと界面活性剤とを組み合わせることにより水分散性を改良する方法はすでに特開昭54-76652号公報に開示されている。この方法はデンプン-アクリルニトリルグラフト共重合体の加水分解物とカチオン性界面活性剤とを組み合わせたものである。しかしこの方法ではアニオンとカチオンとを組み合わせるため分散性の優れたものを得るためには多量の界面活性剤を必要とする欠点を有し、更に多量の界面活性剤を用いるため出来た粉体の流動性が著しく悪くなると云う欠点も有している。又、吸水材料として見た場合にも性能は十分満足できるものでない。

本発明に使用される陰イオン性界面活性剤及びHLB 7以上の非イオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキ

本発明の実施にあつて、吸水ポリマー(a)を界面活性剤(b)で処理する方法としては①吸水ポリマー(a)に界面活性剤(b)又は所定の界面活性剤溶液(例えば水溶液、アルコール溶液等)を噴霧する方法。②吸水ポリマー(a)を膨潤させない溶媒中にポリマー(a)と界面活性剤(b)とをスラリーにして処理する方法等いかなる方法であつても良く、その処理方法は問わない。次に界面活性剤で処理したサンプルは乾燥して最終の吸水性組成物をつくる。

本発明がより効果的にその機能を発現するためには、使用される吸水ポリマーの粒径が0.01~5 $\mu$ m、好ましくは0.05~1 $\mu$ mであることが望ましい。粒径が0.01 $\mu$ m以下であると界面活性剤と組み合わせることにより著しく粉体特性が悪くなり好ましくない。又粒径が5 $\mu$ m以上になると界面活性剤との均一処理が困難であるし、又吸水ポリマーの表面積が著しく小さくなりその結果、吸水速度が遅くなり好ましくない。なお吸水ポリマーの形状は球状、粉末状、鱗片状、



繊維状、多孔質状等いずれのものでも良い。

本発明により塩類溶液又は血液に対する吸収速度の優れた吸水性組成物を得ることができ、従来からの農業用保水剤又は油と水との混合物から一瞬に水を除去する脱水剤等の分野の他に衛生用品の材料として用いることが可能となつた。即ち一度に大量の尿を吸収しなくてはならない紙オシメの分野及び血液を吸収しなくてはならない女性用生理ナプキンの分野~~及び血液を吸収しな~~に用いることができ、'もれ'や'不快感'を減すことがなくなることを可能にした。

以下、実施例及び比較例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

尚、以下の試験例における吸収速度はポリマー0.5gが10分間に吸収した生理食塩水又は類似血液の量でもつて表わした。但し類似血液の組成は、グリセリン30wt%、食塩0.9wt%、エマルゲン935（花王アトラス社製、ポリオキシエチレン（35）ノニルフエノールエーテル）

0.0025wt%、赤色2号0.01wt%、イオン交換水バランスである。

又、以下の実施例及び比較例に用いた吸水ポリマーは次の通りである。

#### 吸水ポリマーA

2L-四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン1,150ml、エチルセルロース（ハーキユリーズ社製、商標エチルセルロースM-22、エトキシ基47.5~49wt%）3.64gを仕込み、溶存酸素を追い出し75℃まで昇温した。別にフラスコ中にアクリル酸150gを、外部より冷却しつつイオン交換水200gに溶解した65.8gの98%苛性ソーダで中和した。ついで過硫酸カリウム0.5gとN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.15gを溶解し、モノマー溶液をつくり、これを前記四つ口丸底フラスコに添加し75℃で重合した。続いてシクロヘキサンを取り除き、更に膨潤ゲルを80~150℃で減圧乾燥したサンプルを吸水ポリマーAとした。

#### 吸水ポリマーB

三洋化成株式会社製「サンウエットIM-300」…アクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体の中和物を吸水ポリマーBとした。

#### 吸水ポリマーC

住友化学工業株式会社製「スマカグルB-50」…アクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体の加水分解物を吸水ポリマーCとした。

#### 吸水ポリマーD

製鉄化学工業株式会社製「アクアキープ108H」…架橋ポリアクリル酸ソーダを吸水ポリマーDとした。

#### 実施例1

吸水ポリマーA50gをフラスコに取り、攪拌下にベレックスOT-P（花王アトラス社製、ジアルキルスルホコハク酸ソーダ）0.5gをイオン交換水3gに溶解した溶液を噴霧した。その後80~100℃で減圧乾燥した。

#### 実施例2

吸水ポリマーA50gをフラスコに取りヘキ

サン100mlを加えてスラリー状態とした。これにポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO付加モル数平均35）0.75gを添加し40~50℃で30分間保持した。ヘキサンを除去した後、80~100℃で減圧乾燥した。

#### 実施例3

吸水ポリマーB50gをフラスコに取り、エタノール100mlを加えてスラリー状態とした。これにポリオキシエチレン（30モル）ノニルフエノールエーテル0.15gを添加し、30分間攪拌した後、エタノールを除去し80~100℃で減圧乾燥した。

#### 実施例4

吸水ポリマーC50gをフラスコに取り、エタノール100mlを加えてスラリー状態とした。これにポリオキシエチレン（20モル）ステアリルエーテル0.3gを添加し、30分間攪拌した後エタノールを除去し、80~100℃で減圧乾燥した。

#### 実施例5

吸水ポリマーD50 $\phi$ をフラスコに取り、攪拌下にTween 40（花王アトラス社製、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート）1.0 $\phi$ をエタノール10 mlに溶解した溶液を噴霧した。その後80～100 $^{\circ}$ Cで乾燥した。

比較例1～4

界面活性剤を含まないサンプル吸水ポリマーA～Dをそれぞれ比較例1～4とした。

比較例5～6

界面活性剤としてそれぞれコータミンD-86P（花王アトラス社製、ジステアリルジメチルアミンモニウムクロライド）0.5 $\phi$ 及び5 $\phi$ を10 mlのメタノールに溶解して使以外は実施例1と同様の操作を行った。

比較例7

界面活性剤としてコータミンD-86P 0.5 $\phi$ を10 mlのメタノールに溶解して使以外は実施例5と同様の操作を行った。

試験例1

実施例1～5、及び比較例1～7で得られた

吸水性組成物について、吸収速度を調べた。結果を表1に示す。

表 1

	吸水 ポリマー	界面活性剤量 (対ポリマーwt%)	吸 収 速 度	
			生理食塩水	擬似血液
実施例1	A	1.0	19.8 ml	6.5 ml
# 2	A	1.5	21.5	7.2
# 3	B	0.3	15.0	5.0
# 4	C	0.6	20.5	7.0
# 5	D	2.0	21.8	7.6
比較例1	A	—	10.2	3.0
# 2	B	—	8.7	2.4
# 3	C	—	11.4	4.1
# 4	D	—	12.0	4.5
# 5	A	1.0	10.8	3.2
# 6	A	10.0*	11.5	3.8
# 7	D	1.0	12.5	4.6

\*)：ポリマーの流動性が著しく悪くなった。

出願人代理人 古 谷 昭